

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-105896

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl.

C10M169/04  
// (C10M169/04  
C10M105:38  
C10M129:18  
C10M129:52 )  
C10N 30:00  
C10N 40:30

(21)Application number : 03-266448

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 15.10.1991

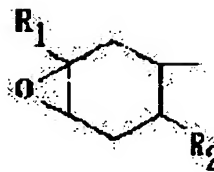
(72)Inventor : KAMAKURA TAMIJI  
TANAKA NORIYOSHI  
NANIWA KIMIYOSHI  
TATSUMI YUKIO  
NAMIKI NAOTO

## (54) LUBRICANT FOR REFRIGERATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To effect prompt reaction with a free acid and improve the miscibility with a fluorocarbon refrigerant containing no chlorine by mixing a specific alicyclic epoxy compound with a synthetic oil.

CONSTITUTION: 0.05-15 pts.wt. alicyclic epoxy compound having at least one functional group of the formula (wherein R1 and R2 are each H or methyl) is mixed with 100 pts.wt. synthetic oil having a kinematic viscosity of 2-50cSt at 100° C and being miscible with a fluorocarbon refrigerant free from chlorine within its molecule at -30 to 50° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3038062
[Date of registration]	25.02.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-105896

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C10M 169/04		9159-4H		
// (C10M 169/04				
105:38				
129:18				
129:52)				

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-266448

(22)出願日 平成3年(1991)10月15日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 鎌倉 民次

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 田中 典義

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 浪波 公義

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

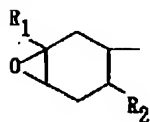
(54)【発明の名称】 冷凍機用潤滑剤

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、速やかに遊離酸と反応し、かつフロン134a等の塩素を含まないフロン系冷媒と相溶性のよい安定剤を含有する冷凍機用潤滑剤を提供することにある。

【構成】 本発明に係る分子中に塩素を含まないフロン系冷媒を使用する冷凍機用潤滑剤は、合成油100重量部に対して、分子中に次式

【化1】



(1)

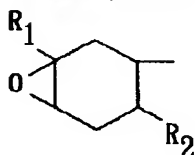
(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素またはメチル基であり、同一であっても異なってもよい)で示される官能基を1個以上含有する脂環式エポキシ化合物を0.05~15重量部配合したことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成油100重量部に対して、分子中に\*

\* 次式

【化1】



(1)

(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は水素またはメチル基であり、同一であっても異なってもよい)で示される官能基を1個以上含有する脂環式エポキシ化合物を0.05～15重量部配合したことを特徴とする、分子中に塩素を含まないフロン系冷媒を使用する冷凍機用潤滑剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は冷凍機用潤滑剤に関し、詳しくはフロン134a(1,1,1,2-テトラフルオロエタン)等のような塩素を含まないフロン系冷媒を使用した冷凍機用の潤滑剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から冷凍機には、化学的に安定でかつ毒性の低い優れた冷媒としてフロン系冷媒が使用されてきた。しかしながら、このフロン系冷媒のうちクロロフルオロカーボン、例えばフロン12(ジクロロジフルオロメタン)は、成層圏に存在するオゾン層の破壊や地球温暖化の原因になるとして、2000年全廃が先のモントリオール議定書において決定している。

【0003】こうした中で、フロン12の代替としてフロン134a等に代表される、分子中に塩素を含まないフロン系冷媒が開発された。

【0004】しかしながら、これらフロン134a等の分子中に塩素を含まないフロン系冷媒はフロン12に比べて極性が高く、今までに冷凍機用潤滑剤として用いられてきたナフテン鉱油やアルキルベンゼン等との相溶性が悪く、これを改善するため米国特許第4,755,316号明細書、特開平3-28296号公報等に使用されるポリアルキレングリコール系冷凍機用潤滑剤や、特開平2-268068号公報、特開平3-88892号公報、特開平3-128991号

※号公報、特開平3-128992号公報等に示されるエステル系冷凍機用潤滑剤が提案されている。

【0005】一方、冷凍機のコンプレッサー内には微量の水分及び酸素が存在しており、上記ポリアルキレングリコール系冷凍機油を潤滑油として使用した場合、酸化劣化して酸価上昇する傾向があり、また、エステル系冷凍機油を潤滑油として使用すると加水分解して遊離酸を生成するため、実用性に乏しかった。

【0006】これらを改善するために、特願平2-73649号、特願平2-164431号にフロン134a等と相溶性の良いグリシジルエーテル型のエポキシ化合物の安定剤としての使用が提案されている。

【0007】

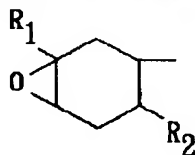
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特願平2-73649号、特願平2-164431号に提案されているフロン134a等と相溶性のよいグリシジルエーテル型のエポキシ化合物は、製品中に塩素が必ず残存しており環境上好ましくないうえに、遊離酸等との反応が遅いため生成した遊離酸による腐食の抑制が不十分である等の欠点があった。

【0008】従って、本発明の目的は、速やかに遊離酸と反応し、かつフロン134a等の塩素を含まないフロン系冷媒と相溶性のよい安定剤を含有する冷凍機用潤滑剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、塩素を含まないフロン系冷媒を使用する冷凍機用の潤滑剤について鋭意研究した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は合成油100重量部に対して、分子中に次式

【化2】



(1)

(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は水素またはメチル基であり、同一であっても異なってもよい)で示される官能基を1個以上含有する脂環式エポキシ化合物を0.05～15重量部配合したことを特徴とする、分子中に塩素を含まないフロン系冷媒を使用する冷凍機用潤滑剤に係わる。

【0010】本発明に用いられる脂環式エポキシ化合物

としては、分子中に上記式(1)で示される官能基を1個以上含有していればよい。

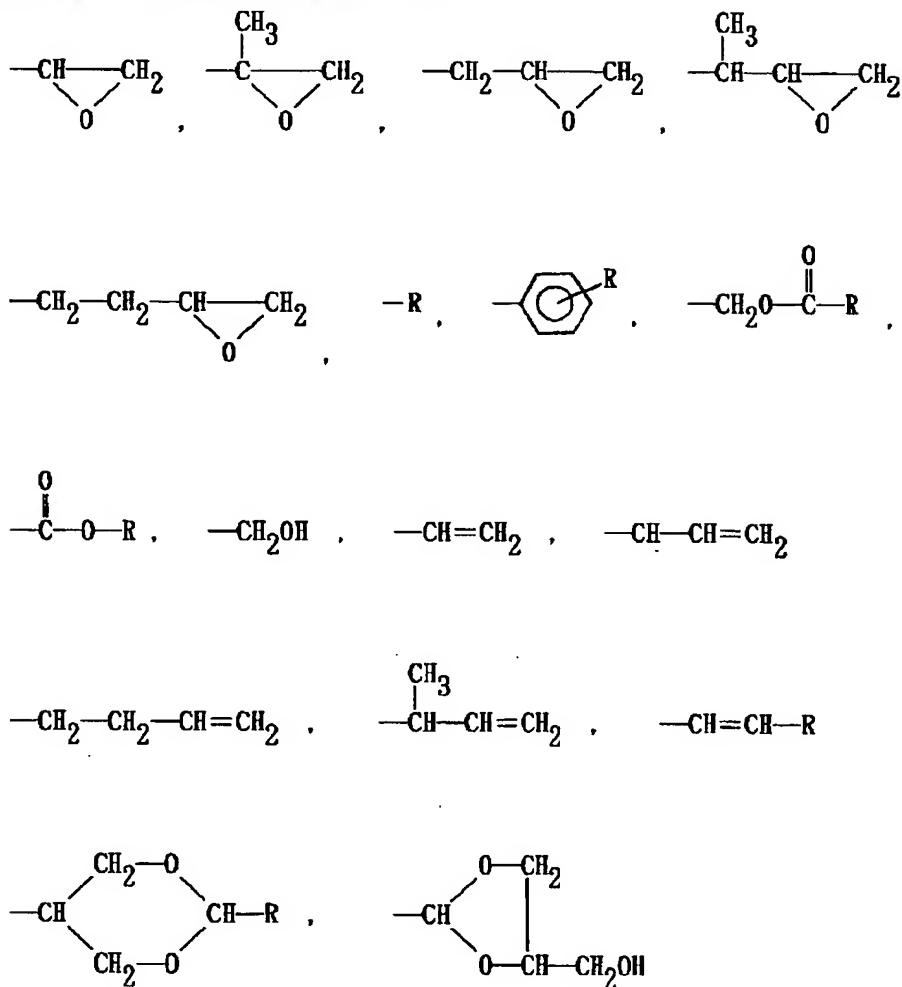
【0011】上記式(1)で示される官能基を1個含有する化合物として好ましいものは、例えば式(1)で示される官能基の残基として、炭素原子数12までのアルキル基、アルケニル基、アリル基、アリール基、アルキルア

リール基等の炭化水素基または炭素原子数12までのエポキシ基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基等の含酸素基等を含有する脂環式エポキシ化合物を挙げる  
ことができ、具体的には、下記の表1に示されるもので\*

\* ある。

【0012】

【表1】

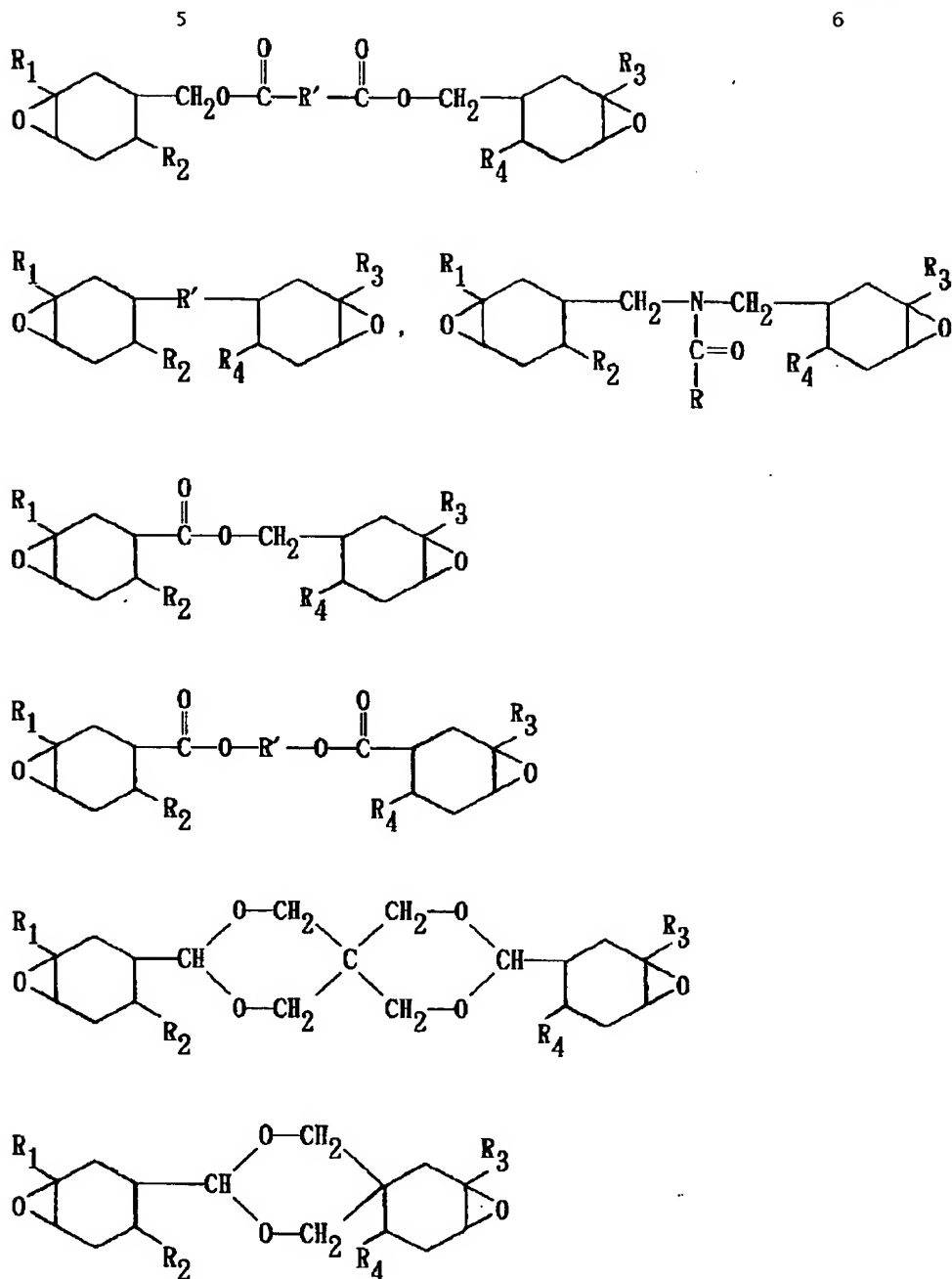


【0013】上記表1中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は上述と同意義であり、Rは炭素原子数1～12の直鎖または分岐のアルキル基またはアルケニル基であるが、上記式(1)で示される官能基の残基の炭素原子数の合計は12以下である。

【0014】また、上記式(1)で示される官能基を2個含有する化合物として好ましいものは例えば下記の表2に示されるものである。

【0015】

【表2】

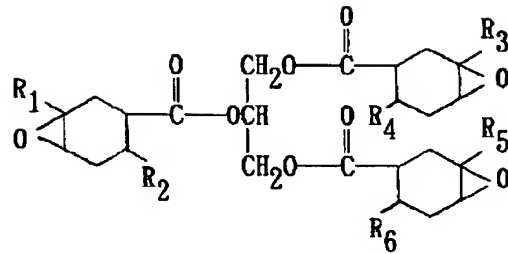


【0016】上記表2中、 $R_1 \sim R_4$ は前記 $R_1$ 、 $R_2$ と同意義であり、 $R$ は上述と同意義あり、 $R'$ は炭素原子数1～12の直鎖または分岐のアルキレン基またはアルケニレン基であるが、上記式(1)で示される官能基の残基の炭素原子数の合計は12以下である。

40 【0017】また、上記式(1)で示される官能基を3個以上含有する化合物として好ましいものとしては例えば下記のものが挙げられる。

【0018】

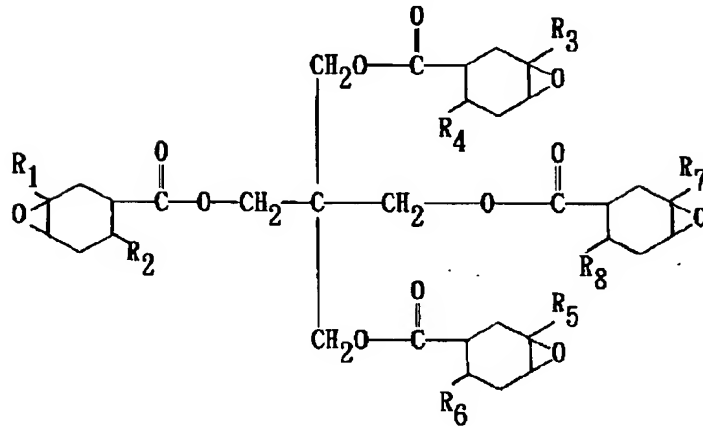
【化3】



(2)

【0019】

\* \* 【化4】



(3)

【0020】式中、 $R_1 \sim R_6$ は前記 $R_1$ 、 $R_2$ と同意義である。

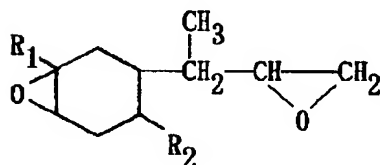
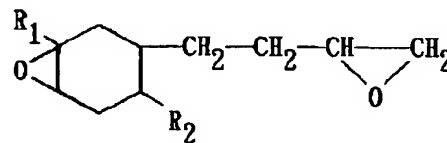
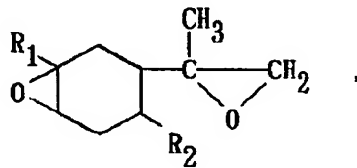
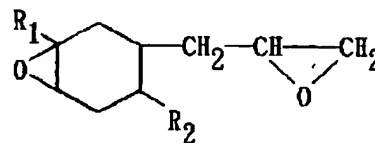
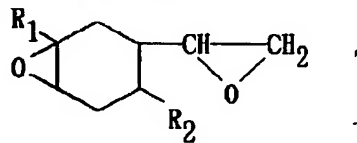
【0021】いずれの場合でも、上記式(1)で示される官能基の残基の炭素原子数が12を超える場合はフロン134a等との相溶性の点で好ましくない。

【0022】本発明に用いられる脂環式エポキシ化合物としてフロン134a等との相溶性の点で特に好ましい※

※のは、上記式(1)で示される官能基の残基のうち残基の炭素数が2～6の場合であり、これらのうちでも更に遊離酸との反応性の点から最も好ましいものは下記の表3に示されるものである。

【0023】

【表3】



【0024】本発明に使用する上記脂環式エポキシ化合物 50 物の添加量は合成系冷凍機基油100重量部に対して

0.05~15重量部の範囲であればよく、好ましくは0.5~10重量部、更に好ましくは0.5~5重量部である。

【0025】上記量未満の添加量では十分な効果が得られず、上記量を超えても添加効果はさほど向上せず、逆にポリメリゼーションを起こしスラッジの原因となる。

【0026】更に、本発明に使用される合成油としてはフロン134a等の分子内に塩素を含有しないフロン系冷媒と相溶性のよいものであれば特に限定されないが、好ましくはフロン134a等の分子内に塩素を含有しないフロン系冷媒と-30℃~50℃の範囲で事実上相溶し、かつ100℃における動粘度が2~50cStであればよく、例えばポリオキシアルキレングリコール及びその変性物、ネオペンチルポリオールエステル、二塩基酸エステル、ポリエステル、フッ素化油等が適用でき、これらのうち1種または1種以上の混合物として使用することができる。

【0027】これらの合成油を具体的に説明すると、ポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等が挙げられ、これらは好ましくは分子量200~3000がよい。また、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基はランダム状でもブロック状でもよい。

【0028】ポリオキシアルキレングリコールの変性物としてはポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールモノエステル、ポリオキシアルキレングリコールジエステルアルキレンジアミンのアルキレンオキサイド付加物等が使用でき、具体的には上記ポリオキシアルキレングリコールと炭素原子数1~18の直鎖または分岐のアルキル基とのエーテル、炭素原子数2~18の脂肪族カルボン酸とのエステルやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミンのプロピレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック付加物等が挙げられ、更にポリオキシアルキレングリコールグリセロールトリ\*40

\*エーテル、ポリオキシアルキレングリコールハロゲン化合物(特に塩素化合物がよい)も上記ポリオキシアルキレングリコールの変性物として挙げることができる。

【0029】ネオペンチルポリオールエステルとしては、炭素原子数2~18、好ましくは2~9の脂肪族カルボン酸とネオペンチルポリオールとのエステルが好ましく、特にトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールとのエステルが好ましい。

10 【0030】二塩基酸エステルとして好ましいのは、炭素原子数4~12の二価カルボン酸と炭素原子数4~18の1級または2級アルコールとのエステルであり、具体的にはブチルフタレート、ジヘキシルフタレート等を挙げることができる。

【0031】ポリエステルとしては、特開平3-128991号公報、特開平3-128992号公報等に記載された化合物、例えば炭素原子数5~12の2価アルコール及び/または炭素原子数15以下の3価以上の多価アルコール等の多価アルコールと、炭素原子数2~18の1価脂肪酸及び/または炭素原子数4~14の多塩基酸からなるポリエステルを挙げることができる。

【0032】フッ素化油としては特開平3-7798号公報に記載のパーフルオロエーテル等を挙げることができる。

【0033】本発明の冷凍機用潤滑剤は他のエポキシ化合物との併用を妨げるものではない。

【0034】また、本発明の冷凍機用潤滑剤は、本発明の目的の範囲内で所望により極圧剤例えばトリクレジルホスフェートあるいはα-ナフチルベンジルアミン、フェノチアジン、BHTなどの酸化防止剤を通常の添加量の範囲内で使用することもできる。

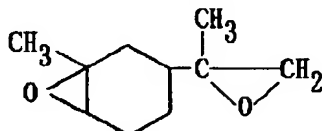
【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例には以下に示す試料1~8の添加剤及び試料9~10の基油を用いた。

【0036】試料1

次の式で示されるエポキシ化合物。

【化5】



(4)

【0037】試料2

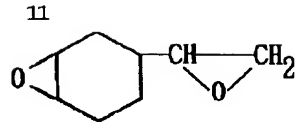
次の式で示されるエポキシ化合物。

【化6】

(7)

特開平5-105896

12

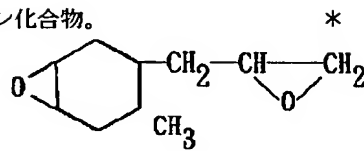


(5)

【0038】試料3

\*【化7】

次の式で示されるエポキシ化合物。

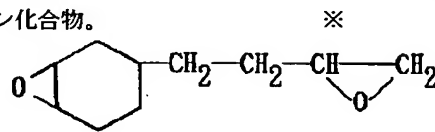


(6)

【0039】試料4

※【化8】

次の式で示されるエポキシ化合物。

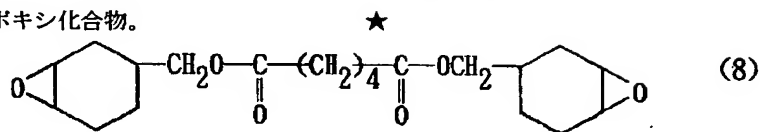


(7)

【0040】試料5

★【化9】

次の式で示されるエポキシ化合物。

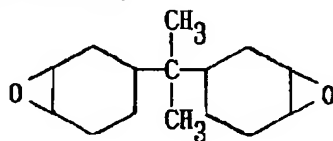


(8)

【0041】試料6

☆【化10】

次の式で示されるエポキシ化合物。



(9)

【0042】試料7

30◆【0043】試料9

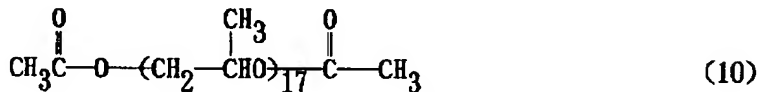
フェニルグリシジルエーテル。

次の式で示されるポリプロピレングリコールジアセテート。

試料8

【化11】

エポキシ化大豆油。



(10)

(100℃における動粘度は9.8cSt)

【0044】試料10

2-メチルブタン酸及びヘキサン酸(モル比=1:1)の  
混合物とペンタエリスリトールのフルエステル。(10  
0℃における動粘度は4.2cSt)

【0045】実施例1及び比較例1

表4に示す各種冷凍機油組成物15重量部及びフロン1  
34aを85重量部仕込み、-50~60℃における相  
溶性を調べた。結果は表4に示す通り、本発明品はフロ  
ン134aとの相溶性に優れていた。

【0046】

【表4】

表-4

	基油 試料No	添加剤 試料No	基油に対する添加剤の 配合量 (%)	フロン134aとの 白濁温度
本発明品	9	1	3	完全溶解
	9	2	3	完全溶解
	9	3	3	完全溶解
	9	4	3	完全溶解
	9	5	3	完全溶解
	9	6	3	完全溶解
	10	1	3	完全溶解
	10	2	3	完全溶解
	10	3	3	完全溶解
	10	4	3	完全溶解
	10	5	3	完全溶解
	10	6	3	完全溶解
比較品	9	7	3	全温度領域で白濁
	10	7	3	全温度領域で白濁
	9	8	3	完全溶解
	10	8	3	完全溶解

## 【0047】実施例2及び比較例2

試料9、10を表5に示す有機酸で表5に示す酸価に調整した後、200gずつ300mlのガラス製ビーカーに取り、添加剤を2gずつ添加してそれぞれ60℃で加熱攪拌し、経時的に採取し酸価を測定した。結果を表5

に示す。表5から明らかなように本発明品は素早く酸価を低減した。試料9、10の初期酸価はそれぞれ0.01、0.02であった。

## 【0048】

【表5】

表-5

	基油 試料No	有機酸	添加剤 試料No	調整した 酸価 (mgKOH/g)	添加剤添加後の酸価 (mgKOH/g)		
					2hr 後	4hr 後	8hr 後
本発明品	9	酢酸	1	0.52	0.23	0.10	0.03
	9	酢酸	2	0.52	0.17	0.08	0.02
	10	ヘキサン酸	1	0.68	0.26	0.13	0.05
	10	ヘキサン酸	2	0.68	0.21	0.09	0.03
	10	ヘキサン酸	3	0.68	0.28	0.10	0.05
	10	ヘキサン酸	4	0.68	0.25	0.11	0.07
	10	ヘキサン酸	5	0.68	0.32	0.18	0.10
	10	ヘキサン酸	6	0.68	0.32	0.19	0.09
	10	ヘキサン酸	1	2.34	0.86	0.36	0.18
	10	ヘキサン酸	2	2.34	0.52	0.21	0.11
比較品	9	酢酸	7	0.52	0.45	0.31	0.24
	10	ヘキサン酸	7	0.68	0.55	0.42	0.35
	10	ヘキサン酸	7	2.34	2.05	1.70	1.27

## 【0049】実施例3及び比較例3

表6に示す各種冷凍機油組成物に水1000ppmを加えた後、その各混合物20重量部及びフロン134a 80重量部を100mlステンレス(SUS-316)製オートクレーブに入れ、更に鋼、銅、アルミニウムの金属片(50×25×1.5mm)を各1枚加え密封した後、150℃で14日間(336時間)加熱した。加熱試験終

了後、真空脱気してフロン134a及び水分を除去し、試験後の冷凍機油組成物の動粘度、外観、酸価を評価した。また、金属片はトルエン及びメタノールで洗浄し、重量の増減を測定した。結果をまとめて表7に示す。

【0050】

【表6】

表一6

	基油 試料No	添加剤 試料No	基油に対する添加剤の 配合量 (%)
冷凍機油 1	9	1	2
2	9	2	2
3	9	3	2
4	9	4	2
5	9	5	2
6	9	6	2
7	10	1	1
8	10	1	3
9	10	1	5
10	10	2	0.3
11	10	2	3
12	10	2	7.5
13	9		
14	10		

【0051】

【表7】

表-7

冷凍機油	No	100℃動粘度 (cSt)		粘度変化率 (%)	外 観 (色調ガードナー)		酸 価 (mgKOH/g)		金属片の重量変化率 (mg/cm <sup>2</sup> )		
		試験前	試験後		試験前	試験後	試験前	試験後	銅	銅	アルミニウム
本 発 明 品	1	52	52	0	淡黄色透明(1)	淡黄色透明(1)	0.01	0.01	±0	±0	±0
	2	51	51	0	淡黄色透明(1)	淡黄色透明(1)	0.01	0.00	±0	±0	±0
	3	52	52	0	淡黄色透明(1)	淡黄色透明(1)	0.01	0.01	±0	±0	±0
	4	52	52	0	淡黄色透明(1)	淡黄色透明(1)	0.01	0.01	±0	±0	±0
	5	53	53	0	淡黄色透明(1)	淡黄色透明(1)	0.01	0.01	±0	±0	±0
	6	52	52	0	淡黄色透明(1)	淡黄色透明(1)	0.01	0.01	±0	±0	±0
	7	20	20	0	淡黄色透明(2)	淡黄色透明(2)	0.02	0.01	±0	±0	±0
	8	20	20	0	淡黄色透明(2)	淡黄色透明(2)	0.02	0.00	±0	±0	±0
	9	19	19	0	淡黄色透明(2)	淡黄色透明(2)	0.02	0.01	±0	±0	±0
	10	20	20	0	淡黄色透明(2)	淡黄色透明(2)	0.02	0.58	±0	±0	±0
	11	19	19	0	淡黄色透明(2)	淡黄色透明(2)	0.02	0.02	±0	±0	±0
	12	17	17	0	淡黄色透明(2)	淡黄色透明(2)	0.02	0.01	±0	±0	±0
比較品	13	52	48	-7.6	淡黄色透明(1)	褐色透明(7)	0.01	2.82	-0.9	-0.4	-0.1
	14	20	22	10	淡黄色透明(2)	褐色透明(8)	0.02	2.14	-0.2	-0.4	-0.1

【0052】

【発明の効果】本発明の効果は、速やかに遊離酸と反応し、かつフロン134a等の塩素を含まないフロン系冷媒と相溶性のよい安定剤を含有する冷凍機用潤滑剤を提供したことにある。即ち、本発明の冷凍機用潤滑剤は、

- 40 ①冷凍機内でフロン134a等との相溶性に優れているため、蒸発器中でのトラブルがない；  
 ②冷凍機内で発生した遊離酸、酸化物及びその他の活性基と速やかに反応し、腐食を防止する、等の利点を有するものである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月9日

\*【補正内容】

【手続補正1】

【0046】

【補正対象書類名】明細書

【表4】

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

\*

表-4

	基油 試料No.	添加剤 試料No.	基油に対する添加剤の 配合量(%)	フロン134aとの 白濁温度
本発明品	9	1	3	完全溶解
	9	2	3	完全溶解
	9	3	3	完全溶解
	9	4	3	完全溶解
	9	5	3	完全溶解
	9	6	3	完全溶解
	10	1	3	完全溶解
	10	2	3	完全溶解
	10	3	3	完全溶解
	10	4	3	完全溶解
	10	5	3	完全溶解
	10	6	3	完全溶解
比較品	9	8	3	全温度領域で白濁
	10	8	3	全温度領域で白濁
	9	7	3	完全溶解
	10	7	3	完全溶解

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 N 30:00

Z 8217-4H

40:30

(72)発明者 ▲巽▼ 幸男

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 並木 直人

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内